

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

BATTERY

Patent Number: JP61263069
Publication date: 1986-11-21
Inventor(s): MIZUNO YASUO; others: 01
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP61263069
Application Number: JP19850105109 19850517
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M10/40; H01M10/36
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To achieve excellence in cycle life, suppress the production of gas and prevent the leak of liquid and a rupture, by using a negative electrode manufactured by providing a lithium-conductive coating film on a transition metal oxide.

CONSTITUTION:A negative electrode, which is manufactured by providing a lithium-conductive solid electrolyte film 6 on a transition metal oxide 5 and then intercalating lithium therein, is used. The transition metal oxide 5 is at least one of a tungsten oxide, a molybdenum oxide, a titanium oxide, a tantalum oxide and a vanadium oxide and provided in the form of a thin film by evaporation coating. The lithium-conductive solid electrolyte film 6 is a thin film made of at least one of a mixture of both Li_3PO_4 and Li_4SiO_4 , LiTaO_3 and LiAlF_4 .

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-263069

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)11月21日

H 01 M 10/40
10/368424-5H
8424-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 電池

⑯ 特 願 昭60-105109

⑰ 出 願 昭60(1985)5月17日

⑱ 発 明 者 水 野 康 男 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

⑲ 発 明 者 近 藤 繁 雄 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 門真市大字門真1006番地

㉑ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

電池

2、特許請求の範囲

- (1) 負極と正極と有機電解液を構成要素とし、前記負極として、リチウム伝導性固体電解質膜を有する遷移金属酸化物にリチウムをインターカレートしたものをを用いたことを特徴とする電池。
- (2) リチウム伝導性固体電解質が、 Li_3PO_4 と Li_4SiO_4 の混合物、 LiTaO_3 、 LiAlF_4 からなる群のうちのいずれか1つである特許請求の範囲第1項記載の電池。
- (3) 遷移金属酸化物が、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化チタン、酸化タンタル、酸化バナジウムからなる群より選ばれる少なくとも1つである特許請求の範囲第1項記載の電池。
- (4) 有機電解液が、支持塩として LiClO_4 を、有機溶媒として炭酸プロピレンまたはガンマブチロラクトンの少なくとも1つを用いた特許請求の範囲第1項記載の電池。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は二次電池の負極材料に関するものである。

従来の技術

電解液にリチウム塩を溶解した非プロトン性有機溶媒を用い、負極にリチウムを用いた電池は単位重量あたりの出力エネルギーが高いため、高エネルギー密度の電池として知られている。現在、正極活物質として $(\text{CF})_n$ 、 MnO_2 、 Ag_2CrO_4 、 SO_2 、 SOCl_2 などを用い開路電圧が約3Vを示す電池、あるいは CuO 、 CuS 、 $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$ 、 Bi_2O_3 などを正極活物質として用いた開路電圧が約1.5Vを示す電池が提供されている。

一般に、この型の電池は一次電池であり、こうした高エネルギー密度の電池を二次電池とすることが期待されているが、実用化には正負極反応の可逆性をはじめとする多くの問題があり、これらの問題を解決せんがための研究が盛んに行なわれている。中でもこの種の二次電池の開発に当って

特開昭61-263069(2)

の大きな問題は負極材料の選択である。負極活物質としては従来リチウムや、 Al 、 Au 、 Cd 、 Mg 、 Pd 、 Pt 、 Sr 、 Zr 、 Si などの金属にリチウムを挿入したりリチウム合金あるいは、タングステン、チタンなどの遷移金属酸化物とリチウムとのトポ化学反応を利用した負極が考えられている。

発明が解決しようとする問題点

一般に提案されている負極の問題点として、例えば負極活物質にリチウムを単独で用いた場合、充電時にリチウムが樹枝状に析出し、正負極の短絡あるいは充放電効率の不均一さにもとづく、充放電サイクル寿命の低下という問題を引き起こしていた。またリチウム合金を負極とした場合では、充電時に有機電解液の分解を引き起す傾向があり、それに伴って電解液-電極界面でガス発生を起し、その結果電池の液漏れ、破裂、サイクル寿命の低下などの商品化に対して大きな問題を有していた。また遷移金属酸化物を用いた場合は、この酸化物の導電性が低く、それらに導電性を与え

るためにカーボン等の導電剤を混合した負極が用いられている。この電極においても充電時に電極に含まれるカーボン上で有機電解液の分解に伴うガス発生を生じた（たとえば熊谷、丹野“電気化学”49, 699(1981)）、前述と同様の問題を引き起こしていた。

本発明は、上記の問題点を解決し、サイクル寿命に優れガス発生を抑制し、液漏れや破裂のない電池を提供するものである。

問題点を解決するための手段

本発明は遷移金属酸化物上に、リチウム伝導性固体電解質膜を形成した後、リチウムをインターカレートした負極を用いるものである。ここで、遷移金属酸化物としては、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化チタン、酸化タンタル、酸化バナジウムのうち少なくとも1つを蒸着技術（熱蒸発、スパッタ、イオンブレーティング、CVD等）により薄膜化して用いる。またリチウムイオン伝導性固体電解質としては Li_3PO_4 と Li_4SiO_4 の混合物、 $LiTaO_3$ 、 $LiAlF_6$ のうち少なくとも

1つを同上の技術により薄膜化して用いる。

作用

リチウム伝導性の被膜を遷移金属酸化物上に設けることにより、負極と電解液との直接接触を防止するため充電時にリチウムの樹枝状析出や、有機電解液の分解に伴うガス発生が抑えられ、その結果サイクル寿命に優れた液漏れや破裂のない電池が得られる。

実施例

(実施例1)

図は本発明の一実施例の電池を示している。1は正極ケース、3は酸化タングステン粉末と、カーボンを1:1の重量比で混合し、ハイクロムステンレス鋼製集電体2上に加圧成型した正極である。4は有機電解液（1モル/l $LiClO_4$ を含む炭酸プロピレン溶液）を含浸したポリエチレン不織布からなるセパレータであり、6は負極で、負極ケース8上に真空蒸着法により酸化タングステン(WO_3)膜を1 μ 形成し、この膜上にスパッタ法によりタンタル酸リチウム($LiTaO_3$)膜6

を2 μ 形成し、のちにLiをインターカレートしたものである。酸化タングステンの真空蒸着は、空気を一部導入し 1×10^{-4} Torrの圧力下で、電子ビームによった。またタンタル酸リチウムのスパッタは、ブレーナマグネトロン型RFスパッタ装置を用い、高周波出力6W/cm²、アルゴン：酸素=50:50、ガス圧力10Paにて行なった。作成した電極を有機電解液中でリチウム(Li)と短絡し、1週間放置してLiをインターカレートさせた。このとき表面は濃青色となり、リチウムタングステンブロンズが形成されていることが確認できた。この負極を電解液から取り出し、前述の正極、セパレータと組み合わせて、ケース内に収めガasket7を介して封口し電池を形成した。(比較例)

比較のため次に示す電池を作成した。負極として酸化タングステン粉末とグラファイトを1:1の重量比で混合して、集電体上加圧成型し、これを有機電解液中で1週間Li金属と短絡させ、Liをインターカレートさせた。それ以外は実施

特開昭61-263069 (3)

例1と同様の構成で電池を構成した。

(実施例2)

リチウム伝導性固体電解質として Li_3PO_4 と Li_4SiO_4 の混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして電池を構成した。

(実施例3)

リチウム伝導性固体電解質として LiAlF_6 を用いた以外は、実施例1と同様にして電池を構成した。

(実施例4)

遷移金属酸化物として酸化モリブデン(MoO_3)を用いた以外は、実施例1と同様にして電池を構成した。

(実施例5)

遷移金属酸化物として酸化チタン(TiO_2)を用いた以外は、実施例1と同様にして電池を構成した。

(実施例6)

遷移金属酸化物として酸化タンタル(Ta_2O_5)を用いた以外は、実施例1と同様にして電池を構成した。

成した。

(実施例7)

遷移金属酸化物として酸化バナジウム(V_2O_5)を用いた以外は、実施例1と同様にして電池を構成した。

(実施例8)

有機電解液として、1モル/lの LiClO_4 を含むガンマブチロラクトン溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして電池を構成した。

次表は比較例および実施例1〜8の電池について、開路電圧、 $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度・75%の放電深度で充放電をくり返した場合の容量低下度合、液漏れ・破裂の有無を示したものである。

(以下余白)

	開路電圧 (V)	サイクル数	容量低下 (%)	液漏れ破 裂の有無
比較例	2.8	50	80	有
実施例1	2.8	200	10	無
2	2.8	1	9	無
3	2.8	1	10	無
4	2.7	1	10	無
5	2.8	1	10	無
6	2.5	1	10	無
7	2.6	1	10	無
8	2.8	1	10	無

表より明らかなように比較例の電池は充放電のくり返しにより、50サイクル後の容量低下が80%と著しく、このときガスケットからは液漏れが見られたのに対して、実施例1〜8の電池は充放電のくり返しによる容量低下はきわめて少なく、液漏れ・破裂等の損傷も見られず、優れた性能を有することが判明した。

発明の効果

以上のように本発明によれば優れたサイクル寿命を有し、液漏れや破裂のない商品価値の高い電池を提供することが出来る。

4、図面の簡単な説明

図は本発明の一実施例における電池の断面図である。

3……正極、4……有機電解液を含むセパレータ、5……遷移金属酸化物、6……リチウム伝導性固体電解質膜。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

特開昭 61-263069 (4)

